

DERWENT-ACC-NO: 1983-731266

DERWENT-WEEK: 198332

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid resol type phenol! resin- obtd. by reacting
phenol and aldehyde in presence of aromatic amine and
alkali catalyst

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO DUREZ CO[SUMV]

PRIORITY-DATA: 1981JP-0211009 (December 24, 1981)

cited on page 2, 8 of JP 09-31406

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
JP 58109525 A	June 29, 1983	N/A	004	N/A
JP 86017846 B	May 9, 1986	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 58109525A	N/A	1981JP0211009	December 24, 1981

INT-CL (IPC): C08G008/08, C08G014/06

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 58109525A

BASIC-ABSTRACT:

Phenol resins are obtd. by reacting (1) phenols with (2) aldehydes in the presence of (3) aromatic amines and (4) alkali catalysts in amts. of 0.03-0.5 mole and 0.001-0.2 mole, respectively, to 1 mole of Component (1).

Amt. of Component (3) (e.g. formalin, paraformaldehyde) used is 1/3 moles of 1 mole of Component (1) (e.g. cresol, xylenol, bisphenol A). Component(3) includes, e.g. aniline (pref.), naphthylamine, benzenediamine. Component (3) acts as catalyst for the reaction of Component (1) with (2) and reacts with Component (2) and is cocondensed with resins. Component (3) is added to the system before initiation of the reaction or during the reaction. Component (4) includes, e.g. ammonia, triethylamine, pref. oxides and hydroxides of divalent metals (e.g. Mg, Ca, Zn).

The phenol resins have rapid curing property and improved caking resistance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: SOLID RESOL TYPE POLYPHENOL RESIN OBTAIN REACT PHENOL ALDEHYDE
PRESENCE AROMATIC AMINE ALKALI CATALYST

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A02-A; A02-A07; A05-C01A;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0034 0037 0218 0224 0058 0060 0061 0184 0227 0230 1276 1277 1353
1359 1369 1373 1496 1517 1717 3111 2043 2064 2148 2152 2155 2211 2218 2315 1747
Multipunch Codes: 013 02- 038 04& 040 06- 075 08- 080 10- 139 140 15& 15- 163
18& 18- 180 185 191 206 213 214 216 220 221 262 273 293 308 310 314 344 346 357
400 44& 56& 681 689 721 724

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983075110

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—109525

⑪ Int. Cl.³
C 08 G 14/06
8/08

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J
6946—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 固形レゾール型フェノール樹脂

⑯ 発明者 田中克行

藤枝市南新屋373

⑰ 特 願 昭56—211009

⑰ 出 願 人 住友デュレズ株式会社

⑱ 出 願 昭56(1981)12月24日

東京都千代田区内幸町1丁目2

⑲ 発 明 者 佐伯幸雄

番2号

藤枝市旭が丘16—14

明 細 書

1. 発明の名称

固形レゾール型フェノール樹脂

2. 特許請求の範囲

- (1) フェノール類とアルデヒド類を芳香族アミンとアルカリ触媒の存在下に反応して得られる固形レゾール型フェノール樹脂。
- (2) 芳香族アミンがフェノール類 1 モルに対し、0.03～0.5 モル、アルカリ性触媒がフェノール類 1 モルに対し、0.001～0.2 モルである特許請求の範囲第 1 項記載の固形レゾール型フェノール樹脂。
- (3) 芳香族アミンがアニリンである特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の固形レゾール型フェノール樹脂。
- (4) アルカリ触媒が 2 価金属の酸化物または水酸化物である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の固形レゾール型フェノール樹脂。
- (5) 2 価金属がマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛から選ばれた金属である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の固形レゾール型フェノール樹脂。

求の範囲第 4 項記載の固形レゾール型フェノール樹脂。

3. 発明の詳細な説明

本発明はシェルモールド、プレーキライニング、フェルト、砥石、ビーター添加法による成形板等の各種用途の粘結剤として使用される固形レゾール型フェノール樹脂に関するもので、速硬化性で、かつ、固結性を改良した固形レゾール型フェノール樹脂に係るものである。

フェノール樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂とレゾール型フェノール樹脂に分類される。ノボラック型フェノール樹脂（以下ノボラックと称す）は、一般に硬化剤として 5～20 重量部のヘキサメチレンテトラミン（以下ヘキサミンと称す）を配合して使用される。このヘキサミンは、硬化剤として優れた特性を有しているため、ノボラック樹脂に使用すると、速硬化性が容易に得られるという特長がある。しかし、この反面、加熱硬化時におけるヘキサミンの熱分解によって生じるアンモニアやアミン類の含量

素系のガスは、最終用途の成形物中にピンホールやボイドを発生させるため密度を不均一にさせたり、強度を低下させる。更に、この含窒素系のガスは極めて悪臭があり、作業者にかぶれを生じさせ、人体に与える悪影響が大きいという問題がある。

この様なノボラック樹脂の欠点を改良するために、ヘキサミンを使用しなくても加熱により硬化する固形レゾール型フェノール樹脂（以下固形レゾールと称す）の活用が計られている。

固形レゾールは、一般にフェノール類1モルに対してアルデヒド類1モル以上をアルカリ触媒の存在下で反応して得られる樹脂である。アルカリ触媒としてアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物もしくは酸化物を用いて反応したレゾール樹脂は親水性のメチロール基が多い樹脂構造を有するため吸湿性が著しく大きい、このために樹脂は固形状になりにくく、半固形状の樹脂となり、取扱いが困難である。

一方、アルカリ触媒としてアンモニア、を使

-3-

用すると疎水性の固形レゾールが得られる。この樹脂は一般にアンモニアレゾールと言われている。アンモニアレゾールは触媒を少量使用した場合は、固形状となりにくく、触媒を多量に使用すると固形状となりやすくなる。しかし、アンモニアレゾールは基本的には硬化に必要なメチロール基が少ないため硬化速度が遅いという欠点がある。

しかし、固形レゾールは下記の様な特長を有しているためそのニーズは益々増大している。

- ① 固体または粉末であるので取扱いが容易である。
- ② 基材と樹脂の混合が比較的簡単な設備で能率良く行えるため生産性が向上する。
- ③ レゾール樹脂は、通常、常温においても少しずつ硬化反応が進行するため貯蔵期間に制限があるが、液状レゾールに比し、固形レゾールは約2倍の貯蔵安定性がある。

本発明の目的は、アンモニアレゾールよりも固結しにくく、かつ、速硬化性を有する固形レ

-4-

ゾールを提供することにある。

すなわち、本願は、フェノール類とアルデヒド類を芳香族アミンとアルカリ触媒の存在下に反応して得られる固形レゾールである。本発明者らは、芳香族アミンとアルカリ触媒を併用使用することにより、アンモニアレゾールに比し、速硬化性で、かつ、固結性が、きわめて改良されることを見出し、本発明を完成するに至った。更に、従来のアンモニアレゾールでは触媒としてのアンモニアやアミンに起因する含窒素系のガスの発生量は、ノボラックにヘキサミンを添加した場合におけるヘキサミンの分解によるガスの発生量に比べて少量ではあるが皆無ではない。従来のアンモニアレゾールを大量に使用する作業現場では、やはり臭気や作業環境の悪化などの問題がある。本願によれば、これらの問題をも、一気に解決しうることが明らかになった。

本願に使用するフェノール類は、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラターシャリー

-5-

ブチルフェノール、ビスフェノールAなどであるが、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、尿素、メラミン、カシューナットシエロイルなどを存在せしめたものも使用できる。

またアルデヒド類は、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどから選ばれたアルデヒド物質を使用する。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して一般に1～3モルが望ましい。アルデヒド類のモル比が3より大きい場合、生成樹脂中の遊離のアルデヒドの量が多くなるため、加熱硬化時に、刺激臭のガスが発生し、また最終成形物中にガス欠陥が発生する原因となる。また、アルデヒド類のモル比が1未満の場合、得られた樹脂の硬化が遅くなり実用に供し得にくくなる。

本願に使用する芳香族アミンは、アニリン、トルイジンなどのアルキル置換アニリン、クロルアニリン、ナフチルアミン、フェニレンジアミン、ベンゼンジアミン、アルキル置換ベンゼンジアミン、アミノフェノールなどの芳香族核

-6-

の少なくとも1個所にアミノ基が置換された化合物である。尚、推奨される芳香族アミンはアニリンである。この芳香族アミンはフェノール類とアルデヒド類の触媒作用を及ぼすと共にアルデヒド類とも反応し、樹脂中に共縮合される。芳香族アミンの使用量はフェノール類1モルに対して0.03~0.5モルが望ましい。フェノール類1モルに対し芳香族アミンが0.03モル未満の場合では生成した樹脂が固結しやすい。また、0.5モルを超える場合は生成した樹脂の硬化が遅くなるし、コスト高になる。芳香族アミンの添加時期はフェノール類とアルデヒド類の反応開始前または反応中のいずれの時点も可能である。

本発明で使用するアルカリ触媒は、アンモニア、モノメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミンなどのアミン系触媒、ナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物または酸化物、マグネシウム、カルシウム、バリウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物または酸化物、亜鉛の水酸化物など通常レ

-7-

ではない。また各実施例および比較例に記載される「部」および「%」は「重量部」および「重量%」を示す。

実施例 1.

フェノール 940 部、37%ホルマリン1136 部、アニリン 100 部、25%アンモニア水30部および水酸化カリウム10部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、98~100℃に昇温し45分間還流させながら反応させる。ついで減圧度650 mmHgにて加熱し、脱水および脱遊離フェノールを行った。樹脂の融点が83℃に到達した時点で反応釜から排出操作を行い急冷して、水分0.7%、遊離フェノール5.2%の固形レゾールを得た。

実施例 2.

フェノール 940 部、37%ホルマリン1461部、水酸化マグネシウム20部およびアニリン 250 部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、70℃に昇温し90分間この温度に保った。ついで減圧度 650 mmHgで加熱し、脱水および脱遊離フェ

-9-

ノール樹脂の製造に使用される触媒である。これらは1種以上使用される。就中、好ましくは2価の金属の酸化物または水酸化物であり、2価金属としてマグネシウム、カルシウム、バリウム、亜鉛である。アルカリ触媒の使用量は、フェノール類1モルに対して0.001~0.2モルが望ましい。フェノール類1モルに対しアルカリ触媒が0.001モル未満の場合、得られた樹脂の硬化速度が遅くなり、また、0.2モルを超えた場合、得られた樹脂の耐固結性が悪化する傾向を示す。

本願の固形レゾールには、樹脂製造中ノボラック樹脂やステアリン酸アミドなどの滑剤を配合することもできる。

又、固形レゾール単独、又は固形レゾールにノボラック樹脂を配合して粉砕し、必要によってはステアリン酸カルシウムなどの滑剤、炭酸カルシウムなどの充填剤を配合して各種用途に供することができる。

つぎに本発明の実施例をあげてさらに説明するが、これらによって本発明は限定されるもの

-8-

ノールを行った。樹脂の融点が85℃に到達した時点で反応釜から排出操作を行い急冷して、水分1.3%、遊離フェノール5.0%の固形レゾールを得た。

実施例 3.

フェノール 940 部、37%ホルマリン1299部および水酸化亜鉛30部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、90℃に昇温した後アニリン 180 部を20分間かけて少量ずつ滴下添加した。温度を90℃に保ちながら、さらに30分間反応させた。ついで減圧度 650 mmHgで加熱し、脱水および脱遊離フェノールを行った。樹脂の融点が80℃に到達した時点で反応釜から排出操作を行い急冷して、水分1.0%、遊離フェノール3.9%の固形レゾールを得た。

比較例

フェノール 940 部、37%ホルマリン1299部および25%アンモニア水60部を攪拌器と還流冷却器を備えた反応釜に仕込み、90℃で45分間反応させた。ついで減圧度 650 mmHgで加熱し、脱

-10-

水および脱遊離フェノールを行った。樹脂の融点が80℃に到達した時点で反応釜から排出操作を行い急冷して、水分13%、遊離フェノール42%の固形レゾールを得た。

実施例1、2、3および比較例にて得られた固形レゾールの耐固結性試験および硬化性試験の結果を第1表および第1図に示す。

第1表

樹脂		実施例1	実施例2	実施例3	比較例
項目					
耐固結性	固結率(%)	38	20	35	96
硬化性	ゲル化時間(秒)	93	105	86	205

試験法は次のとおりである。

(1) 耐固結性試験方法

60メッシュ以下に粉砕した樹脂100gを厚み0.07mmのポリエチレン袋にとり輪ゴムで堅

-11-

4. 図面の簡単な説明

第1図は樹脂のキュラストメーターによる硬化性試験結果である。

- (A) は実施例1
 (B) は " 2
 - - - (C) は " 3
 - - - - (D) は比較例

以 上

特許出願人 住友デュレス株式会社

くしる。0.8kgの荷重をかけて、30℃70%RHの雰囲気中に48時間放置後、40メッシュ篩で固結分を篩分しその重量を測定する。

$$\text{固結率(％)} = \frac{\text{固結分重量(g)}}{100(g)} \times 100$$

(2) 硬化性試験方法

(2.1) ゲル化時間

150℃の熱板の上に樹脂をのせ、スパチュラにより攪拌し、ゲル化した時間を測定する。

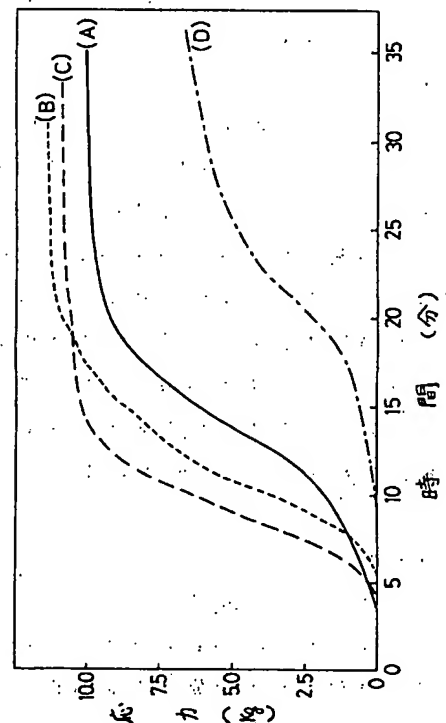
(2.2) キュラストメーターによる硬化性

JSR型キュラストメーターを用い、上下の金型を150℃に加熱して樹脂を金型に入れて、下部金型を±0.7°の角度で振動させた時に、上部金型に生じる応力の変化を時間と共に測定する。

第1表と第1図より、実施例1、2、3は比較例に比べ、固結率が低く、また、ゲル化時間が短く応力が高いことより硬化性の早いことを示す。

-12-

第1図



-13-

-216-